

**METHOD OF WASHING SEMICONDUCTOR DEVICE**

Patent Number: JP10079366  
Publication date: 1998-03-24  
Inventor(s): ONISHI TERUTO; IDOTA TAKESHI; NIWA MASAOKI; HARADA  
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP10079366  
Application: JP19970182205 19970708  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/304  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the method of washing a semiconductor device capable of effectively removing even fine particles.

**SOLUTION:** A cleaning liquid which is a mixture of 24wt.% sulfuric acid, 5wt.% hydrogen peroxide, 0.02wt.% hydrogen fluoride, 0.075wt.%, n-dodecyl benzenesulfonic acid and water is housed in a treating tank 1 made of quartz and heated at 100 deg.C or lower by a heater 2, and a silicon wafer 3 is dipped for 10min and washed for approximately 7min with pure water. The surfaces of particles are etched by hydrogen fluoride, and n-dodecyl benzenesulfonic acid is bonded with the surfaces by sulfuric ester bonds. Since apparent particle diameters are increased in particles and repulsive force by zeta potential, etc., is augmented relatively at that time, particles are difficult to adhere on the surface of the silicon wafer 3. Accordingly, particles are washed away easily by a water washing process.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-79366

(43)公開日 平成10年(1998) 3月24日

| (51)Int.Cl. <sup>9</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I            | 技術表示箇所  |
|--------------------------|-------|--------|----------------|---------|
| H 0 1 L 21/304           | 3 4 1 |        | H 0 1 L 21/304 | 3 4 1 L |

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-182205

(22)出願日 平成9年(1997) 7月8日

(31)優先権主張番号 特願平8-177628

(32)優先日 平8(1996) 7月8日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 大西 照人

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 井戸田 健

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 丹羽 正昭

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 大前 要

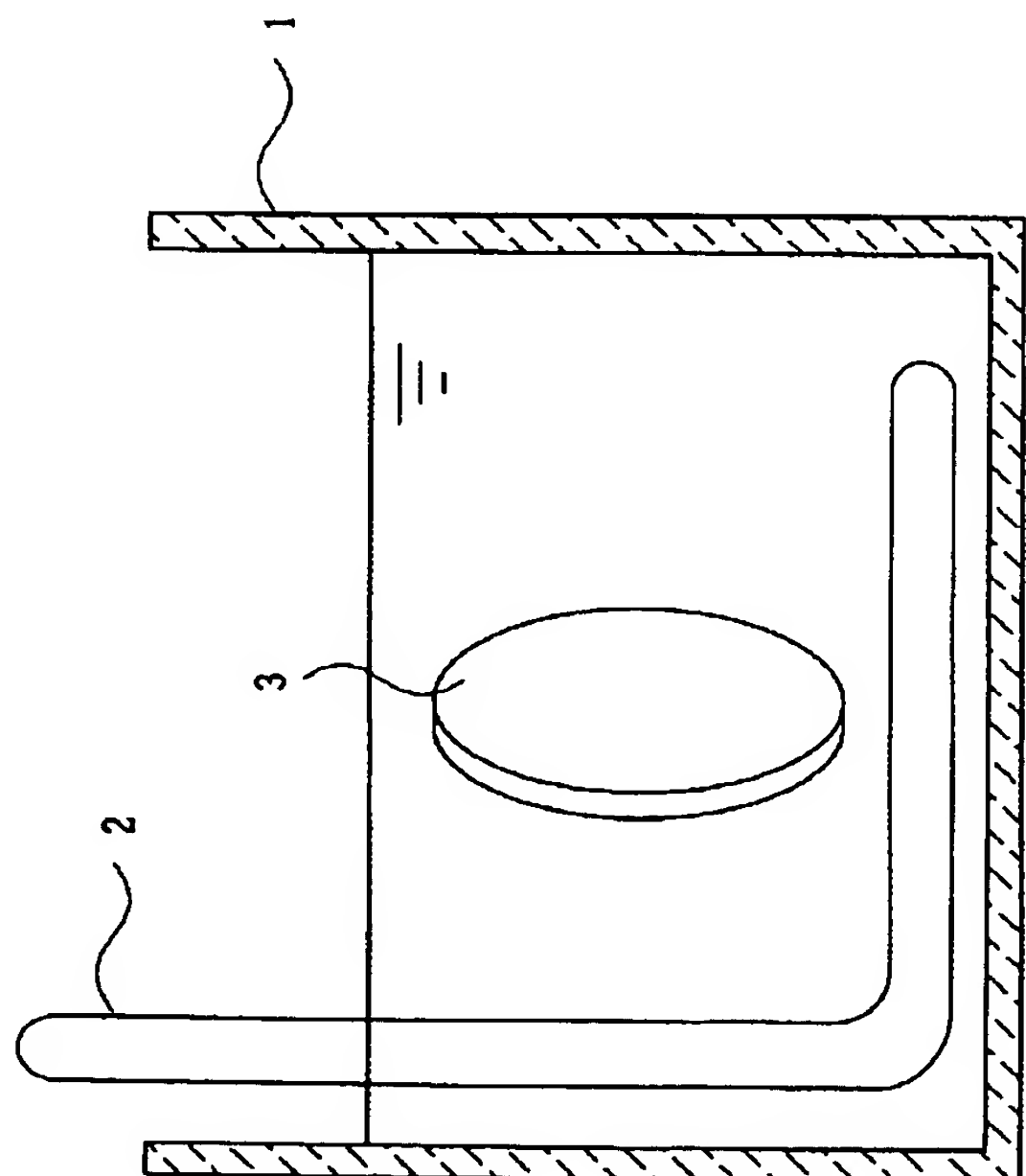
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体装置の洗浄方法

(57)【要約】

【課題】 微小なパーティクルも効果的に除去することができる半導体装置の洗浄方法を提供する。

【解決手段】 24wt%の硫酸と、5wt%の過酸化水素と、0.02wt%の弗化水素と、0.075wt%のn-ドデシルベンゼンスルホン酸と、水とを混合した洗浄液を石英製処理槽1に収容してヒータ2により100℃以下に加熱し、シリコンウェーハ3を10分間浸漬した後、純水によって約7分間水洗する。パーティクルの表面は、弗化水素によってエッチングされ、その表面に、硫酸エステル結合によってn-ドデシルベンゼンスルホン酸が結合する。そこで、パーティクルは、みかけ上のパーティクル径が大きくなり、ゼータ電位等による斥力が相対的に増大するために、シリコンウェーハ3の表面に付着しにくくなる。したがって、水洗工程によって容易に洗い流される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体装置の表面に付着したパーティクル、および洗浄液中のパーティクルに結合してパーティクルのみかけ上の粒径を増大させる成分を含む洗浄液によって、半導体装置を洗浄することを特徴とする半導体装置の洗浄方法。

【請求項2】 上記成分は、さらに、半導体装置の表面に結合した場合に、純水、または有機化合物によって半導体装置の表面から解離させることが可能な成分であり、上記洗浄液により半導体装置を洗浄した後に、純水、または有機化合物によって半導体装置をリンスすることを特徴とする請求項1の半導体装置の洗浄方法。

【請求項3】 上記成分は、パーティクルと硫酸エステル結合する化合物を含むことを特徴とする請求項2の半導体装置の洗浄方法。

【請求項4】 上記パーティクルと硫酸エステル結合する化合物は、スルホン酸基、およびベンゼン核を有する化合物であることを特徴とする請求項3の半導体装置の洗浄方法。

【請求項5】 上記スルホン酸基、およびベンゼン核を有する化合物は、トルエンスルホン酸、またはドデシルベンゼンスルホン酸のうちの少なくとも何れか1つであることを特徴とする請求項4の半導体装置の洗浄方法。

【請求項6】 上記洗浄液は、さらに、強酸を含むことを特徴とする請求項1ないし請求項5の半導体装置の洗浄方法。

【請求項7】 上記強酸は、硫酸であることを特徴とする請求項6の半導体装置の洗浄方法。

【請求項8】 上記洗浄液は、さらに、弗素化合物を含むことを特徴とする請求項1ないし請求項5の半導体装置の洗浄方法。

【請求項9】 上記弗素化合物は、弗化水素、フルオロ硫酸、または弗化アンモニウムの中の少なくとも何れか1つであることを特徴とする請求項8の半導体装置の洗浄方法。

【請求項10】 上記洗浄液は、さらに、酸化剤を含むことを特徴とする請求項1ないし請求項5の半導体装置の洗浄方法。

【請求項11】 上記酸化剤は、過酸化水素であることを特徴とする請求項10の半導体装置の洗浄方法。

【請求項12】 上記洗浄液は、さらに、硫酸と、弗化水素と、過酸化水素とを含むことを特徴とする請求項1ないし請求項5の半導体装置の洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の洗浄方法に関し、例えばシリコンウェーハなどに付着した有機物や、無機物、微小なパーティクル等を湿式により除去する洗浄方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、シリコンウェーハなどの半導体装置を洗浄する方法として、有機物および無機物を除去する第1の工程と、半導体装置の表面に付着したパーティクルを除去する第2の工程との2つの工程により行う方法が知られている。

【0003】具体的には、第1の工程では、例えば硫酸と過酸化水素とを含む洗浄液により、有機物や無機物を酸化し溶解させて除去する一方、第2の工程では、例えばアンモニアと過酸化水素とを含む洗浄液により、パーティクルを半導体装置の表面から引き離して除去するもので、上記2つの工程を行うことによって、半導体装置の清浄度を高めることができる。なお、上記第2の工程によるパーティクルの除去は、より詳しくは、例えばW. KernおよびD. A. PoutinenによるRCA Rev., 31, 187 (1970)に示されている。

【0004】ところが、上記2つの工程により洗浄を行う方法は、より正確には、さらにそれぞれの工程の後に各洗浄液を洗い落とす水洗工程を必要とし、合計で4つの工程を必要とする。また、さらに、例えば半導体装置の表面におけるシリコンやシリコン酸化膜のエッチング時の残渣等も除去する場合には、そのエッチングに用いるものと同様の溶液による洗浄も必要となる。上記洗浄方法は、このように多くの工程を必要とするため、スループットを向上させることが困難であるうえ、洗浄装置も大型化するという欠点を有している。

【0005】そこで、より少ない工程で洗浄を行う方法が、特開平4-234118号公報や、特願平6-47297号などにより提案されている。

【0006】この洗浄方法は、洗浄液として、硫酸等の強酸と、過酸化水素等の酸化剤と、弗化水素酸等の弗素含有化合物との混合液を用いるもので、この洗浄方法によれば、1つの工程で、有機物、無機物、エッチング残渣、およびパーティクル等の除去を行うことができる。

【0007】すなわち、強酸により、有機物や無機物を酸化し溶解させて除去するとともに、弗素含有化合物により、半導体装置の表面をわずかにエッチングし、その表面を疎化学的表面にすることによって、エッチング残渣やパーティクルを除去することができる。

【0008】ここで、上記パーティクルの除去の程度は、次のような要因によって決定されることが報告されている（例えば、北原、渡辺編、“界面電気現象”、共立出版、p. 300）。

【0009】すなわち、パーティクルにおける、半導体装置の表面との間の距離に応じたポテンシャルエネルギーは、例えば図1(a)に示すように、パーティクル表面の電荷により発生する電位（ゼータ電位）による斥力と、ファンデアワールス力による引力とのバランスによって定まる。

【0010】そこで、例えば半導体装置およびパーティクルの表面をアンモニア水等によりアルカリ性にした溶液に浸漬すると、両者の表面は水酸基( $\text{OH}^-$ )の影響によって負に帯電し、ゼータ電位による斥力が大きくなるため、ポテンシャルエネルギーは図1(b)に示すようになる。それゆえ、パーティクルは、半導体装置の表面から離脱しやすくなるとともに、再付着しにくくなる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の洗浄方法では、比較的大きなパーティクルは容易に除去できるものの、例えば $0.1\mu\text{m}$ 程度以下の微小なパーティクルは効果的に除去することが困難であるという問題点を有していた。

【0012】すなわち、上記のような微小なパーティクルでは、ゼータ電位等による斥力が相対的に小さくなるために、ポテンシャルエネルギーは図1(c)に示すようになり、パーティクルは、半導体装置の表面に再付着しやすくなる。

【0013】なお、このような微小なパーティクルを確実に除去することは、特に、近年の半導体装置における回路パターンの微細化に伴い、一層重要なものとなっている。

【0014】本発明は、上記の点に鑑み、微小なパーティクルも効果的に除去することができる半導体装置の洗浄方法の提供を目的としている。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、請求項1の発明は、半導体装置の洗浄方法であって、半導体装置の表面に付着したパーティクル、および洗浄液中のパーティクルに結合してパーティクルのみかけ上の粒径を増大させる成分を含む洗浄液によって、半導体装置を洗浄することを特徴としている。

【0016】このような成分によってパーティクルのみかけ上の粒径を増大させることにより、表面積が増大し、ゼータ電位等による斥力が相対的に増大するために、半導体装置の表面から一旦離脱したパーティクルは再付着しにくくなり、さらに、再付着したとしても、また、容易に離脱するようになる。したがって微小なパーティクルも効果的に除去することができる。このような成分の分子量は、立体構造上の障害を生じない範囲で、大きいほど、パーティクルのみかけ上の粒径を増大させる効果が大きく、また、一般にパーティクルとの結合もしやすくなる。

【0017】また、請求項2の発明は、請求項1の半導体装置の洗浄方法であって、上記成分は、さらに、半導体装置の表面に結合した場合に、純水、または有機化合物によって半導体装置の表面から解離させることが可能な成分であり、上記洗浄液により半導体装置を洗浄した後に、純水、または有機化合物によって半導体装置をリンスすることを特徴としている。

【0018】これにより、上記のような成分がパーティクルだけではなく、半導体装置の表面に結合した場合でも、その成分は容易に除去することができるので、清浄な半導体装置を得ることができる。

【0019】また、請求項3の発明は、請求項2の半導体装置の洗浄方法であって、上記成分は、パーティクルと硫酸エステル結合する化合物を含むことを特徴としている。

【0020】このような化合物を用いることにより、パーティクルに結合させてパーティクルのみかけ上の粒径を増大させることが容易にできるとともに、半導体装置の表面に結合した場合に、加水分解により、容易に半導体装置の表面から除去することができる。

【0021】また、請求項4および請求項5の発明は、請求項3の半導体装置の洗浄方法であって、上記パーティクルと硫酸エステル結合する化合物は、トルエンスルホン酸、またはドデシルベンゼンスルホン酸などの、スルホン酸基、およびベンゼン核を有する化合物であることを特徴としている。

【0022】このような化合物は、比較的分子量が大きいために、パーティクルのみかけ上の粒径を容易に増大させることができるとともに、パーティクルと硫酸エステル結合させることが容易にできる。また、ベンゼン核を有していることにより耐酸性が高いため、洗浄液に硫酸等の強酸を含ませることも容易にできる。

【0023】また、請求項6の発明は、請求項1ないし請求項5の半導体装置の洗浄方法であって、上記洗浄液は、さらに、強酸を含むことを特徴としている。

【0024】これにより、パーティクルを除去するとともに、同じ洗浄工程で有機物や無機物を酸化し、溶解させて除去することができる。

【0025】また、請求項7の発明は、請求項6の半導体装置の洗浄方法であって、上記強酸は、硫酸であることを特徴としている。

【0026】これにより、上記のようにパーティクルの除去とともに有機物や無機物を除去することができるうえ、パーティクルと硫酸エステル結合する化合物を用いる場合には、硫酸の脱水作用により、硫酸エステル結合の形成を促進することができる。

【0027】また、請求項8および請求項9の発明は、請求項1ないし請求項5の半導体装置の洗浄方法であって、上記洗浄液は、さらに、弗化水素、フルオロ硫酸、または弗化アンモニウムなどの弗素化合物を含むことを特徴としている。

【0028】これにより、半導体装置の表面がエッチングされるので、その表面に付着しているパーティクルが容易に遊離されるとともに、パーティクルの表面もエッチングされるので、パーティクルのみかけ上の粒径を増大させる成分をパーティクルに容易に結合させることができる。



【0029】また、請求項10および請求項11の発明は、請求項1ないし請求項5の半導体装置の洗浄方法であって、上記洗浄液は、さらに、過酸化水素などの酸化剤を含むことを特徴としている。

【0030】これにより、パーティクルを除去するとともに、同じ洗浄工程で有機物や無機物を酸化し、溶解させて除去することができる。

【0031】また、請求項12の発明は、請求項1ないし請求項5の半導体装置の洗浄方法であって、上記洗浄液は、さらに、硫酸と、弗化水素と、過酸化水素とを含むことを特徴としている。

【0032】これにより、パーティクルを除去するとともに、同じ洗浄工程で硫酸および過酸化水素によって有機物や無機物を酸化し、溶解させて除去することができるうえ、パーティクルと硫酸エステル結合する化合物を用いる場合には、硫酸の脱水作用により、硫酸エステル結合の形成を促進することができ、さらに、弗化水素によって半導体装置の表面がエッチングされるので、その表面に付着しているパーティクルが容易に遊離されるとともに、パーティクルの表面もエッチングされるので、パーティクルのみかけ上の粒径を増大させる成分をパーティクルに容易に結合させることができる。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態に係る半導体装置の洗浄方法について説明する。

【0034】洗浄液は、24wt%の硫酸と、5wt%の過酸化水素と、0.02wt%の弗化水素と、0.075wt%のn-ドデシルベンゼンスルホン酸と、水とを混合して調製する。

【0035】なお、各薬剤の混合比は上記のものに限定されるものではなく、例えば弗化水素の量は、所望の洗浄時間およびエッチングレートに応じて定めればよい。また、硫酸の濃度が高すぎると、洗浄液の安定性が低下し、弗化水素によるエッチングレートが劣化しやすくなる。

【0036】また、弗化水素は、他の薬剤と同時に混合してもよいが、混合後長時間経過するとエッチング能力が低下するので、あらかじめ他の薬剤を混合しておき、洗浄の直前に混合するようにしてもよい。

【0037】上記洗浄液を図2に示す石英製処理槽1に収容し、ヒータ2により加熱して、25℃に保つ。なお、この温度は、高いほど反応が進みやすくなるが、高すぎると、洗浄液の安定性が低下しやすくなるので、100℃以下程度、より好ましくは90℃以下程度に設定するのが好ましく、このような温度でも、本発明の効果があることが確認されている。

【0038】石英製処理槽1内の洗浄液に半導体装置としてのシリコンウェーハ3を10分間浸漬した後、純水によって約7分間オーバフロー水洗（リンス）を行い、スピンドライア等によって乾燥させる。これにより、従

来の洗浄液と同様に、有機物や、重金属などの無機物等は、主として硫酸や過酸化水素によって除去されるとともに、n-ドデシルベンゼンスルホン酸が混合されていることにより、微小なパーティクルも効果的に除去される。

【0039】次に、上記微小なパーティクルが除去されるメカニズムについて説明する。

【0040】シリコンウェーハ3を洗浄液に浸漬すると、シリコンウェーハ3の表面は、洗浄液中の弗化水素によって、1.0nm/min程度のエッチングレートでわずかにエッチングされ、その表面に付着していたパーティクル、具体的には、例えばシリコン(Si)や、酸化シリコン(SiO<sub>x</sub>)、また、硫酸等によって分解、溶解されきらなかった有機物や無機物などが遊離して（リフトオフされて）、洗浄液中に分散する。

【0041】また、シリコンウェーハ3の表面がエッチングされるとともに、パーティクルの表面もエッチングされ、それぞれの表面に、図3(a)に示すように、OH基が結合した状態になる。このOH基とn-ドデシルベンゼンスルホン酸のスルホン酸基とから、脱水により硫酸エステル結合が形成され、図3(b)に示すように、シリコンウェーハ3およびパーティクルの表面にn-ドデシルベンゼンスルホン酸が結合する。

【0042】また、さらに、n-ドデシルベンゼンスルホン酸は親水基（スルホン酸基）と疎水基（ベンゼン核）とを有しているため、上記パーティクルの表面に結合したn-ドデシルベンゼンスルホン酸と、他のn-ドデシルベンゼンスルホン酸との疎水基同士が分子間力で引き合って物理吸着し、親水基が外側を向くような構造がパーティクルの周りに形成され、2重や3重の吸着層が形成されることも考えられる。

【0043】なお、シリコンウェーハ3およびパーティクルの表面には、硫酸イオンが結合することも考えられるが、分子量の大きなn-ドデシルベンゼンスルホン酸の方が、より結合して安定になりやすい。

【0044】このn-ドデシルベンゼンスルホン酸が結合したパーティクルは、分子量が大きなものとなり、みかけ上のパーティクル径が大きくなる。それゆえ、表面積が増大し、ゼータ電位等による斥力が相対的に増大するために、ポテンシャルエネルギーは図4に示すようになる。そこで、シリコンウェーハ3の表面から一旦離脱したパーティクルは再付着しにくくなるとともに、再付着したとしても、また、容易に離脱する。

【0045】したがって、次の水洗工程によって、パーティクルが容易に洗い流される。

【0046】また、この水洗工程により、シリコンウェーハ3の表面に硫酸エステル結合したn-ドデシルベンゼンスルホン酸は、図3(c)に示すように、容易に加水分解されるので、やはり容易に洗い流され、清浄なシリコンウェーハ3が得られる。

【0047】なお、上記の例では、パーティクルと硫酸エステル結合を形成する薬剤として、*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸を用いる例を示したが、これに限らず、*p*-トルエンスルホン酸や、また、これらの異性体などを用いることもできる。これらの薬剤を用いる場合、それぞれのパーティクルへの化学吸着特性に応じて、濃度や処理温度、浸漬時間を最適化すればよい。

【0048】また、弗素化合物として弗化水素を用いる例を示したが、フルオロ硫酸や、弗化アンモニウムを用いても同様の効果が得られる。

【0049】また、硫酸は、必ずしも必要ではないが、これを混合することにより、前述のように有機物や無機物の除去も同時に行うことができるとともに、その脱水作用により、硫酸エステル結合の形成を促進することができる。

【0050】また、有機物を有効に除去するための酸化剤として、過酸化水素に代えてオゾン等を用いるようにしてもよい。

【0051】また、シリコンウェーハ3を洗浄液に単に浸漬するだけでなく、フィルタによりろ過した洗浄液を循環させるようにしたり、超音波を作用させるメガソニック技術などの既存の技術を併用するようにしてもよい。

【0052】また、洗浄の対象となる半導体装置は、シリコンウェーハに限らず、例えば種々の酸化物や、ガラス等を含む、種々の半導体装置に対して、本発明の洗浄方法を適用することができる。

【0053】

【実施例】比較例としての、以下に示す2種類の洗浄液（洗浄液A・B）と、前記実施の形態で示した洗浄液（洗浄液C）とを調製した。

【0054】洗浄液A：0.1wt%の弗化水素を水に溶解させる。

【0055】洗浄液B：24wt%の硫酸と、5wt%の過酸化水素と、0.02wt%の弗化水素と、水とを混合する。

【0056】次に、上記各洗浄液A～Cを0.2 $\mu$ mのフィルタによって十分ろ過し、粒径が0.3 $\mu$ m以上のパーティクルが洗浄液中にほとんど存在しないことを確認した後、粒径が0.41 $\mu$ mのポリラテックス粒子（有機物）をそれぞれ $8 \times 10^{-5}$ wt%添加して十分攪拌した。

【0057】各洗浄液A～Cに、それぞれ清浄なシリコンウェーハを10分間浸漬した後、純水によって約7分間オーバフロー水洗を行い、スピンドライア等によって

乾燥させた。

【0058】レーザを用いた異物検査装置により、上記のようにして洗浄された各シリコンウェーハの表面に付着しているパーティクルの数を計数した。その結果、図5に示すように、疎水性の表面が形成される洗浄液Aでは、非常に多くのパーティクルが付着しており、また、洗浄液Bにおいても、洗浄液Aに比べて約半減してはいるものの、やはり、かなり多くのパーティクルが付着しているのに対し、*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸が添加された洗浄液Cでは、洗浄液Aの場合の約1/20にまで減少することが確認された。なお、確認は困難であるが、さらに微小な、例えば0.1 $\mu$ m程度以下のパーティクルについても、同様に、より効果的な除去が可能と考えられる。

【0059】

【発明の効果】本発明は、以上説明したような形態で実施され、以下に記載されるような効果を奏する。

【0060】すなわち、例えばトルエンスルホン酸や、ドデシルベンゼンスルホン酸など、パーティクルと硫酸エステル結合して、パーティクルのみかけ上の粒径を増大させる成分を含む洗浄液によって半導体装置を洗浄することにより、パーティクルの表面積が増大し、ゼータ電位等による斥力が相対的に増大するために、パーティクルは半導体装置の表面から離脱しやすくなるとともに、一旦離脱したパーティクルは再付着しにくくなり、さらに、再付着したとしても、また、容易に離脱するようになる。

【0061】したがって微小なパーティクルも効果的に除去することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 パーティクルのポテンシャルエネルギーを示す説明図である。

【図2】 洗浄装置の構成を模式的に示す説明図である。

【図3】 パーティクルが除去されるメカニズムを示す説明図である。

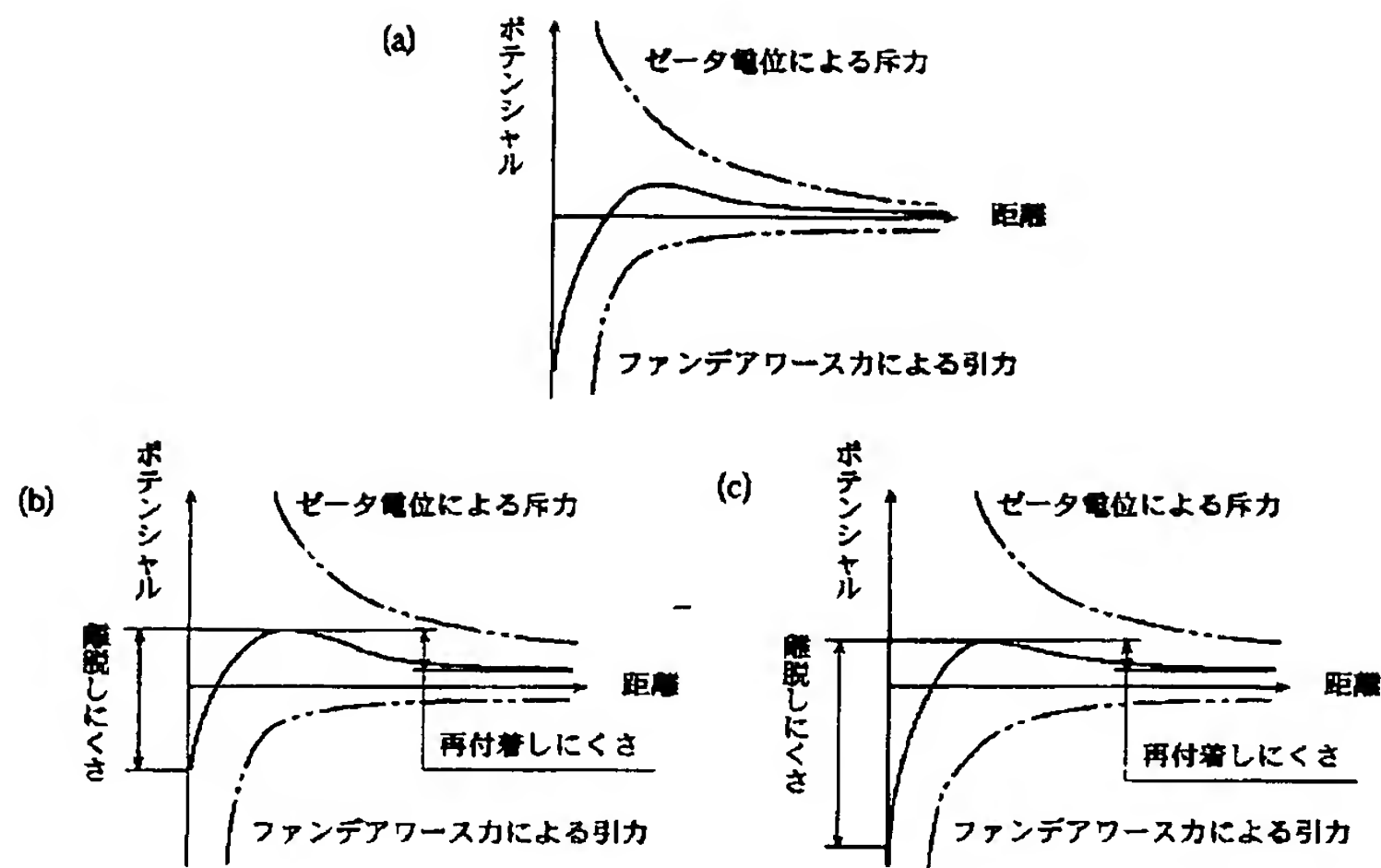
【図4】 *n*-ドデシルベンゼンスルホン酸が結合したパーティクルのポテンシャルエネルギーを示す説明図である。

【図5】 実施例に係る洗浄の結果を示す説明図である。

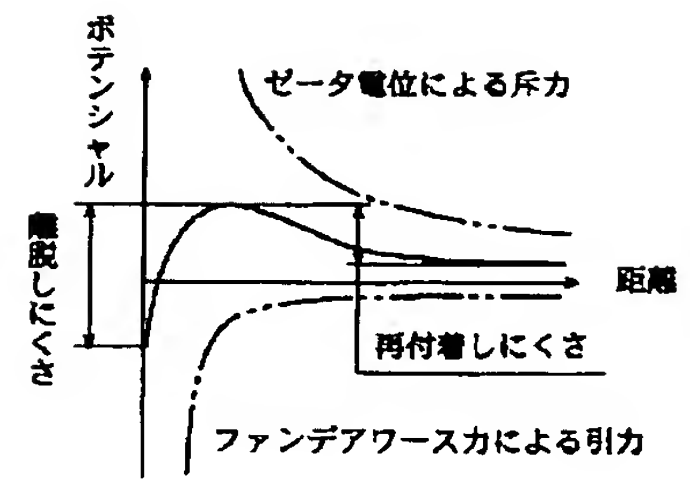
【符号の説明】

- 1 石英製処理槽
- 2 ヒータ
- 3 シリコンウェーハ

【図1】



【図4】



【図2】

